

Details Text Image HTML FULL

④代理人 奔理士 青井貞吉

(式中、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 ζ は同一または異つたアルキル基、アルキル基、シクロヘキシル基、アールキル基、アラルキル基(またはこれらのハロゲン置換体を含む)、または水素原子を示し、 α と β または γ と δ は同有する炭素原子と共にセクロアルキル環、アールキル環またはそれらの芳香

定食、煎焼のような家庭食にかけて使用する
油を加熱する方法として、トリ－ユーブアルフ
インのような第三アミンを用いる方法、および
オレタン化合物やジエチルジホスホンなどの中性の熱
安定剤を用いる方法などが知られている。しかし
第三アミンを用いる方法は反応熱が顕著性とな
るため、反応系より離れた管理系でヒートレブン

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—2403

⑩Int. Cl. ⁷	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)1月11日
C 07 B 29/00		16 A 3	7430—43	
C 07 C 41/00		16 A 4	6374—43	発明の数 1
C 07 C 67/00		16 A 6	6664—43	審査請求 有
C 07 C 85/00		16 C 64	7330—43	
C 07 C 102/00				

(全 2 頁)

⑭プロトン酸の捕捉方法

①特 願 昭51—76512
②出 願 昭51(1976)6月30日
(特許法第30条第1項適用 1976年1月5日
発行 Chemistry Letters 1976巻第1号に発
表)
⑦発 明 者 向山光昭

東京都杉並区南荻窪1丁目15番
18号
⑧発 明 者 小林進
東京都目黒区平町2丁目1番7
号
⑨出 願 人 東京化成工業株式会社
東京都北区豊島6丁目15番9号
⑩代 理 人 弁理士 青井貞吉

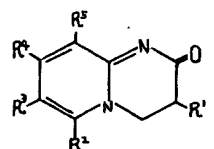
明 細 書

1. 発明の名称

プロトン酸の捕捉方法

2. 特許請求の範囲

カルボン酸、アルコール、アミン、アルキル
ハライド類を原料として、プロトン酸を脱離する
縮合反応によりエステル、酸アミド、ラクトン、
エーテル、アミンなどを製造する際、副生するプ
ロトン酸を一般式



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵は同一または異つた
アルキル基、アルケニル基、シクロヘキシル基、
アリール基、アラルキル基(またはこれらのハロ
ゲン置換体も含む)、または水素原子を示し、R²
とR³またはR⁴とR⁵は共有する炭素原子と共にシク
ロアルキル環、アリール環またはさらに他の元素

を介して複素環を形成することができる。)で表
わされる中性ないし微弱塩基性の化合物を用いて
捕捉することを特徴とするプロトン酸の捕捉方法。

3. 発明の詳細な説明

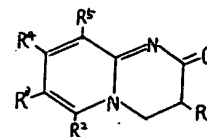
この発明は、例えば塩基あるいは酸に対して
鋭敏な官能基を有するカルボン酸、アルコール、
アミン、アルキルハライド類を原料としてエステ
ル、酸アミド、ラクトン、エーテル、アミンなど
を製造する際、副生するプロトン酸などの無機及
び有機の酸を、その反応系で完全に捕え、ほとん
ど難溶性の結晶として沈殿させ生成物を好収量で
得ることを目的としたプロトン酸の捕捉方法に関
するものである。

従来、前述のような脱塩縮合において生成する
酸を捕捉する方法として、トリ-n-ブチルアミ
ンのような第三級アミンを用いる方法、およびオ
キシラン化合物やジヒドロピランなどの中性の酸
捕捉剤を用いる方法などが知られている。しかし
第三級アミンを用いる方法は反応系が塩基性にな
るため、塩基に対し鋭敏な官能基をもつカルボン

酸、アルコール、アルキルハライドのような化合物に应用することは困難である。また中性の捕捉剤を用いた場合には酸の捕捉が完全に行なえないのが欠点とされており、その効率的な捕捉が可能なる方法の解決が要請されてきた。

本発明者は、これらの酸の効率的な捕捉について種々の可能性を探究した結果、下記のような中性ないし微弱塩基性化合物を用いることにより効率的に酸の捕捉ができるとともに、全合成工程をほとんど中性の緩和な条件のもとで展開でき、したがって塩基あるいは酸に対して鋭敏な官能基をもつ化合物を用い、あるいは、塩基あるいは酸に対して鋭敏な官能基をもつ化合物を合成する場合に対しても応用することが可能であることを明らかにしたものである。しかも使用した酸捕捉剤の回収、再使用も可能である。

その発明の特徴とするところは、一般式〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は同一または異つたアルキル基、アルケニル基、シクロヘキシル基、アリール基、アラルキル基（またはこれらのハロゲン置換



体も含む)、または水素原子を示し、 R^2 と R^3 または R^4 と R^5 は共有する炭素原子と共にシクロアルキル環、アリール環またはさらに他の元素を介して複素環を形成することができる〕で表わされる中性ないし微弱塩基性化合物を用いたことである。

次にその実施例を示すと下記の通りである。なお、この実施例は、エステル、酸アミドを緩和な条件で効率よく合成する方法として知られているビリジニウム塩を用いてカルボン酸とアルコールあるいはアミンを原料とした場合を示すものである。

実施例 1

1-メチル-2-クロルビリジニウムアイオダイド(309mg、1.2mmol)と3、4-ジヒドロ-2-H-ピリド〔1、2-a〕ピリミジン-2-オン〔I〕(355mg、2.4mmol)の塩化メ

チレン溶液へ、フェニル酢酸(137mg、1.0mmol)とベンジルアルコール(109mg、1.0mmol)の等モル塩化メチレン溶液(10ml)を室温において滴下する。滴下後さらに室温にて3時間反応させて、反応液から3、4-ジヒドロ-2-H-ピリド〔1、2-a〕ピリミジン-2-オン〔I〕のヨウ化水素酸塩、塩化水素酸塩を濾別し、濾液を減圧乾固し得られた残渣についてシリカゲルクロマトを行つた結果、目的のフェニル酢酸ベンジル220mg(収率96%)を得た。

同様にしてフェニル酢酸とシンナミルアルコールあるいはクロチルアルコールから、フェニル酢酸のそれぞれのエステルが97%、94%の収率で得られた。

実施例 2

1-メチル-2-フルオロビリジニウムトシレート(300mg、1.06mmol)へ、フェニル酢酸(136mg、1.0mmol)とトリ-n-ブチルアミン(185mg、1.0mmol)の塩化メチレン溶液(6ml)を0℃において加え、1時間反応させ、

ついで3、4-ジヒドロ-2-H-ピリド〔1、2-a〕ピリミジン-2-オン〔I〕(178mg、1.2mmol)とn-ブチルアミン(73mg、1.0mmol)の塩化メチレン溶液(4ml)を0℃において加え、同温度でさらに2時間反応を続ける。そして水を加え生成物を塩化メチレンで抽出し、塩化メチレン層を分離し重炭酸ナトリウム水溶液、0.5%塩酸溶液ついで水の順序で洗滌し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させる。ついで溶媒を減圧下に留去し、残渣についてシリカゲルクロマトを施した結果、N-n-ブチルフェニル酢酸アミド191mg(定量的)が得られた。同様に、種々のカルボン酸のアミドが高収率で得られた。

以上、本発明方法によれば中性ないし微弱塩基性酸捕捉剤を用いることによつて、縮合反応において副生する酸を効率良く捕捉することができるので全行程にわたつて中性に近い条件下で目的の縮合生成物を収率よく生成させることができる。しかも前記捕捉剤は回収再使用も可能であることが特徴である。